

Filed: 09/30/04

10/510012

USPS EXPRESS MAIL

EV 511 024 032 US

SEPTEMBER 30 2004

AG  
Japan Patent Office  
Patent Laying-Open Gazette

DT04 Rec'd PCT/PTO 30 SEP 2004

Patent Laying-Open No. 56-120771  
Date of Laying-Open: September 22, 1981  
International Class(es): C 09 C 3/06  
1/62

(4 pages in all)

---

Title of the Invention: Method of Manufacturing Metallic  
Pigment Having Metallic Luster

Patent Appln. No. 56-11749

Filing Date: January 30, 1981

Priority Claimed: Country: Fed. Rep. of Germany  
Filing Date: January 31, 1980  
Serial No. P3003352.4

Inventor(s): Werner Ostertag, Knut Bittler, and  
Gustav Bock

Applicant(s): BASF Aktiengesellschaft

(transliterated, therefore the  
spelling might be incorrect)

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56—120771

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 C 3/06  
1/62

識別記号

庁内整理番号  
7016—4 J  
7016—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)9月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 金属光沢を有する金属ビグメントの製造法

⑮ 特 願 昭56—11749

⑯ 出 願 昭56(1981)1月30日

優先権主張 ⑰ 1980年1月31日 ⑱ 西ドイツ  
(DE) ⑲ P3003352.4

⑳ 発 明 者 ヴェルナー・オスターターク  
ドイツ連邦共和国6718グリュン  
シュタット1 オーペラー-ベル  
ゲル-ヴェク2

㉑ 発 明 者 クヌート・ビトラー  
ドイツ連邦共和国6720シュバイ

ヤー・アム・エーゲルゼー14  
㉒ 発 明 者 グスタフ・ボツク  
ドイツ連邦共和国6730ノイシュ  
タット・ヴァルトシュトラッセ  
16

㉓ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ  
フト  
ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イツヒスハーフェン・カール-  
ボツシユーストラッセ38

㉔ 代 理 人 弁理士 田代丞治

明 細 書

1. 発明の名称 金属光沢を有する金属ビグメント  
の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) ベンタカルボニル鉄を、金属核を有する流動床中で100℃以上の温度で酸媒により酸化鉄に酸化し、且つその際同一時間中に流動床中に導入される全ガス量に関して導入ベンタカルボニル鉄の酸媒が容量を超えないことを特徴とする、少なくとも部分的に酸化鉄で被覆された表面を有する金属核からなる金属光沢を有する金属ビグメントの製造法。

(2) 特許請求の範囲(1)項に記載の製造法に於て、酸化を400℃以下の温度で行うことを特徴とする製造法。

(3) 特許請求の範囲(1)乃至(2)項のいずれかに記載の製造法に於て、酸化温度が150乃至300℃であることを特徴とする製造法。

(4) 特許請求の範囲(1)乃至(3)項のいずれかに記載の製造法に於て、使用する金属核が銅、アルミニ

ウム、又はその合金からなることを特徴とする製造法。

(5) 特許請求の範囲(1)乃至(4)項のいずれかに記載の製造法に於て、金属核が1乃至100μの小片サイズを有することを特徴とする製造法。

(6) 特許請求の範囲(1)乃至(5)項のいずれかに記載の製造法に於て、金属核が小片状の構造を持つてゐることを特徴とする製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は金属光沢を有するカラービグメントの製造法に関する。

ラツカー塗装に於ける金属効果、プラスチックの着色及びカラー分散において関心が深まっている。

金属ラツカー塗装を行うには、現在の技術に於ては、金属ビグメント及び透明な着色ビグメントが仕上げに於て分散されて工業的に行われる。金属ビグメントとしては主として薄片状のアルミニウムが使用され、透明なカラービグメントとしては温度及び紫外線への耐性がある酸化鉄が使用さ

れている。

透明な酸化物及び金属ビグメントの組合せにより示される光学的效果を単一のビグメントを用いて達成するためには、単一のビグメントが分散されるはずであるので、ビグメントによる表面コートに於ける利点があるので、過去に於ては水溶液に於て酸化鉄をアルミニウムビグメント上に直接に沈殿させることが試みられた。

1). かかることにより金属光沢を有するビグメントが得られる。

しかし、この方法の欠点は、アルミニウムビグメントが非常に容易に水性溶媒中で反応し、その結果再現性を持つたビグメントを得ることが特別に困難であることにある。この方法には更に、限定されたpHの範囲内で且つ高価な錯体形成添加物の存在下に於てしか実施されないという欠点がある。さらに極端に稀釈した溶液(好ましくは1L当たり0.0001乃至0.02モルの酸化鉄塩)を使用しなければならず、ビグメントの工業的生産に於て少なくとも主なるハンディキャップとなる。かか

り加熱する。出来るだけ均一な $Fe_2O_3$ コーティングを達成するためには反応温度を過剰に高くしないこと、すなわち $400^{\circ}C$ 以上に上昇しないようにすることが有利である。一般に、反応は150乃至 $300^{\circ}C$ の温度範囲で行われる。もしカルボニル鉄の酸化の反応熱が、流動床中で希望する温度を維持することが不十分であれば、必要な外部加熱例えば反応器中に設けた加熱コイル又は赤外線放射器によればよい。使用する金属核は出来るだけ均一なサイズの粉末化された金属粉である。核の大きさとしては1乃至200 $\mu m$ のものが適当である。使用される粉粒は、小板状のものが金属効果を生ずるので有利である。金属核は原則として上記の形状をなし得且つ金属光沢を有するものが有利である。特に、銅及びその合金例えば真ちゅう又は片銅、すなわち亜鉛及び/又は錫と銅との合金、特にアルミニウム及びその合金、例えばアルミニウム片銅の如き銅との合金が使用可能である。

流動床中にまず金属核が導入された後、希望す

る複雑なコート法には、ついでコートされたビグメントの浸透、洗滌及び乾燥の如き労力のかかる作業工程が加わる。

本発明の目的は、金属光沢を有し且つその表面が少なくとも部分的に酸化鉄で被覆されている金属性の核からなるカラービグメントの調製法を提供するものであり、再現性を有するビグメントが得られ、且つ何等の困難も無く大規模生産が可能である。

今や解かつた事は、この目的は金属核を有する流動床に於て $100^{\circ}C$ 以上の温度により酸素によつてペンタカルボニル鉄を酸化鉄及び二酸化炭素に酸化し、且つ流動床中に導入されるペンタカルボニル鉄の量は同一時間内に於て流動床中に導入される全ガス量に關して5容積%を越えない方法によつて達成される。

本発明方法による方法を実施する為には、流動床中にまず金属性の核を導入し、カルボニル鉄の酸化鉄、とくに $Fe_2O_3$ への転換が急速に行えるように好ましい温度、すなわち $100^{\circ}C$ 以下の温度で

る温度迄加熱し、該核を例えば空素、アルゴン又はその他の反応体で不活性なガスにより流動床内に流動を生ぜしめ、ついでペンタカルボニル鉄を蒸気状で反応器中に導入する。酸化に必要な酸素は流動ガスに混合するのが有利である。カルボニル蒸気は不活性ガスにより希釈することができる。流動床中に導入されるカルボニル蒸気の量(温度と圧力の通常な状態すなわち $20^{\circ}C$ 及び760 mmHgで計算して)は同一時間中に流動床中に導入されたガス、すなわち流動ガス、燃焼ガス、稀釈ガスに關して5容積%を越えないことである。

ペンタカルボニル鉄の濃度は0.1乃至2.5容積%が有利である。もし濃度が実質的に5容積%を越えると、再現性のあるコーティング、すなわち再現性を持つたビグメントの製造がもはや不可能となる。

得られたビグメントの色は、本発明による処理期間、ペンタカルボニル鉄蒸気の濃度及び予め導入した金属核とペンタカルボニル鉄との割合に關連して、ビグメントの色がうすい黄金色から暗

い紫色に機械的に具つ再現性をもつて変化することができる。勿論、色調は予め導入された金属粒の粒子サイズ及び表面積に関連する。一般に、ビグメントは0.5乃至15重量%の $Fe_2O_3$ を含有する。

本発明方法により製造されたビグメントは何らの後処理も無しに直接使用することができる。このビグメントはなんらの困難も無く再現性ある色調で生産され、且つ仕上に於て容易に分散する。

#### 実施例1

底部が石英フリット（内径60mm）からなるガラス製の流動床反応器中に、150gの小片状アルミニウム核（平均の核の大きさが50μアルミニウム）を入れ、ガス流により流動させる。アルミニウムビグメントは $2m^2/g$ の表面積を有する。流動に必要なガス流（300ℓ/時）は200ℓ/時の窒素と100ℓ/時の空気とからなる。流動床中の温度は流動床の周囲に配設された赤外線放射器によつて、200℃迄上昇される。

ついで窒素とともにカルボニル蒸気を上記フリット上に直接設けられた2流ノズルを経て、流動

床中に導入する。カルボニル蒸気は蒸発器中で作られ、キャリアーガス（100ℓ $H_2$ /時）によつて蒸発器からノズルへと送られる。カルボニル含有のガス流はさらに100ℓ/時の窒素でノズルを通して吸入される。この様な方式で合計58.2g/時のペンタカルボニル鉄が反応器に導入され、反応器中に導入されるその他のガスの容量にもとずくと1.3容量% $Fe(CO)_5$ に相当する。1時間半後初め銀灰色のアルミニウムビグメントが黄銅色となり、更に1時間後には赤銅金色となる。

金属光沢を有するビグメントはアルキド・メラミン樹脂仕上げ（DIB-規格案53238）で密着され、その分散物は金属効果を呈するビグメントによるフィルムを与えて物体上にナイフでコートされる。

#### 実施例2

使用する金属ビグメントの性質及びサイズ、反応器に導入される流動ガス量、温度及びコーティング時を別にして実施例1に記載の装置中で一連の類似のコート実験を行つた。全実験に於いて1

時間当り14gのペンタカルボニル鉄がキャリアーガスとしての200ℓ/時の窒素とともに反応器中に導入された。

以下の表に実験データがまとめて示されている。

表中のデータから、 $Fe_2O_3$ の含量の増加とともにアルミニウムビグメントは弱黄色から明銅金色、帯赤銅金色、赤色、最終的には紫色に進む。すべてのビグメントは金属光沢を有している。試料1乃至5及び10乃至12の電子顕微鏡写真には明らかに酸化鉄によるアルミニウム表面の被覆の増加が認められ、色変化に関連があることがみとめられる。すべてのビグメントが仕上げに於てきわめて容易に分散されている。ナイフコート分散によるビグメント着色表面フィルムは非常に明瞭な金属効果を示している。

表

試 験 番 号	使用した ビグメント	平均の核 サイズ(μ)	流動ガス量 空気L/時	窒素L/時	容量多 50ccのそ 他の反応器中に導 入されたガスに対 して	流動床中 の温度(℃)	試験時間 (時間)	製 品 の 色	ビグメント中の Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の量 %
1	アルミニウム (小板状)	25	100	200	0.32	160	4	銅黄色	1.1
2	"	25	100	200	0.32	180	4	明黄金色	3.3
3	"	30	120	200	0.31	200	4	帯赤黄金色	6.4
4	"	30	150	200	0.29	220	4	赤紫色	12.0
5	"	35	150	200	0.29	250	4	紫色	16.0
6	"	10	100	100	0.40	230	5	紫色	15.7
7	"	10	100	100	0.40	230	3	赤黄金色	9.2
8	"	25	50	300	0.29	250	2	帯赤黄金色	6.1
9	銅 (小板状)	60	100	200	0.32	220	1	赤色	2.9
10	アルミニウム (小板状)	25	200	-	0.40	250	1	明黄金色	3.0
11	"	25	200	-	0.40	250	3	赤黄金色	8.8
12	"	25	200	-	0.40	250	4	赤紫色	12.1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**